

PCT/JP 2004/009455

29.7.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 1 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 9 4 9 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 1 1 9 4 9 8 ]

出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

REC'D 19 AUG 2004

AMERO

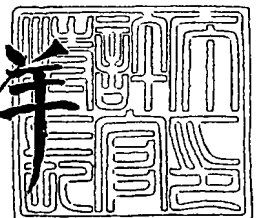
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 8 4 1 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 J18226B1  
【提出日】 平成16年 4月14日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/039  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 林 亮太郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 竹下 優  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 岩井 武  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000220239  
    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100106909  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 棚井 澄雄  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青山 正和  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094400  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100106057  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳井 則子  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-189707  
    【出願日】 平成15年 7月 1日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008707  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、有機溶剤 (C) とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分が、

酸解離性溶解抑制基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1)、

前記構成単位 (a 1) に含まれる前記酸解離性溶解抑制基よりも解離しにくい酸解離性溶解抑制基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2)、および

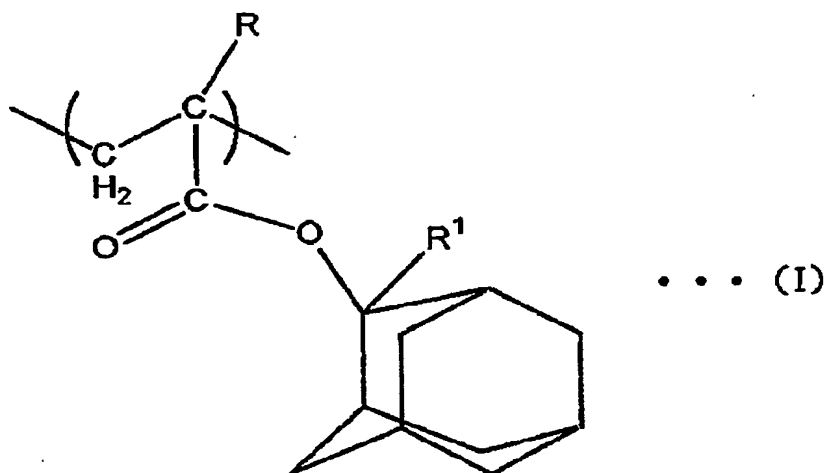
ラクトン官能基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 2】

前記構成単位 (a 1) が、下記一般式 (I) または (II) から選択される少なくとも 1 種であり、

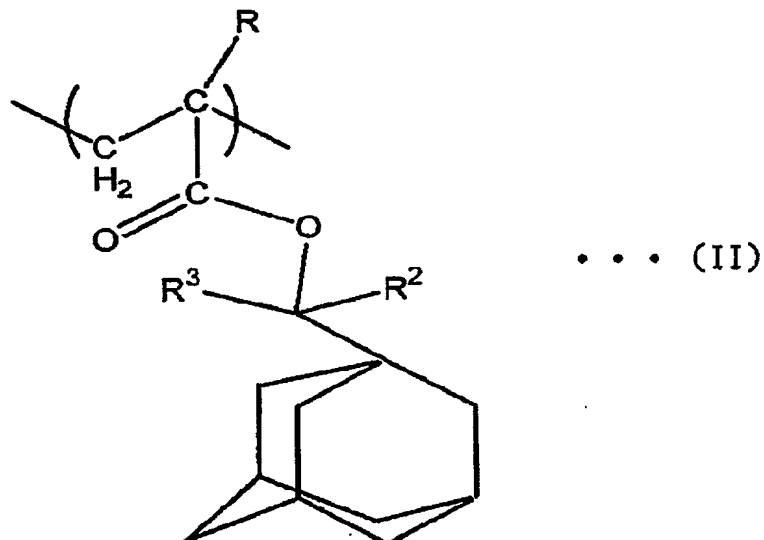
前記構成単位 (a 2) が、下記一般式 (III) または (IV) から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 1】



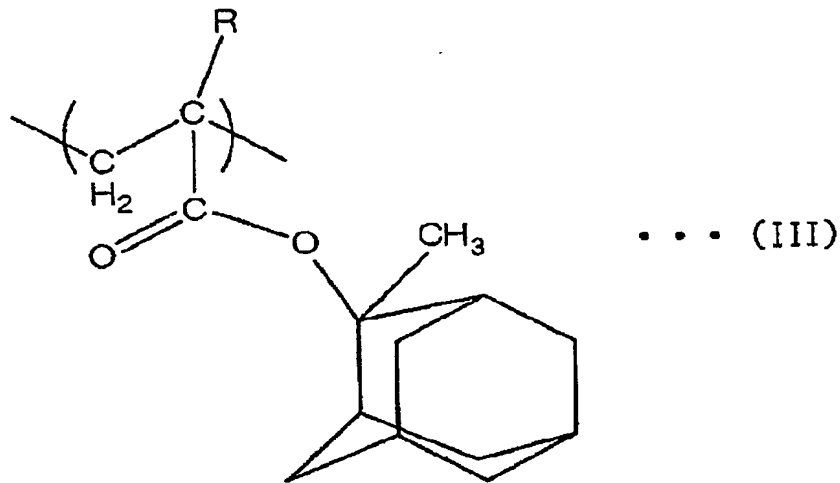
(式中、R は水素原子またはメチル基、R<sup>1</sup> は炭素数 2 以上の低級アルキル基である。)

## 【化 2】



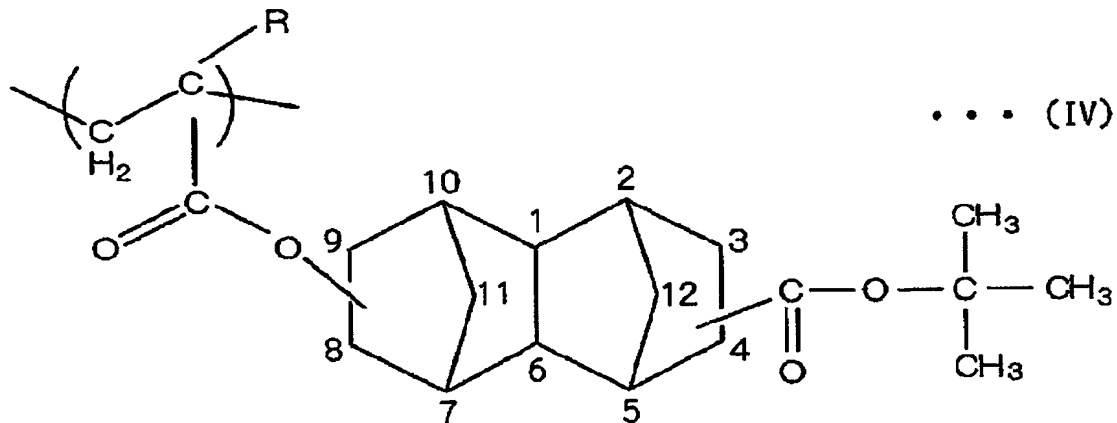
(式中、Rは水素原子またはメチル基、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。)

## 【化3】



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)

## 【化4】



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)

## 【請求項3】

前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) の合計に対して構成単位 (a 1) が 40 ~ 90 モル%含まれていることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項4】

前記 (A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) の含有量の合計が 30 ~ 60 モル%であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項5】

前記 (A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位 (a 3) が 20 ~ 60 モル%含まれていることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項6】

前記 (A) 成分が、少なくとも前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) を有する共重合体 (A 1) を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項7】

前記共重合体 (A1) が、さらに前記構成単位 (a3) を有する共重合体であることを特徴とする請求項 6 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】

前記共重合体 (A1) と、前記構成単位 (a3) を有する重合体が混合されていることを特徴とする請求項 6 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 9】

前記 (A) 成分が、少なくとも前記構成単位 (a1) を有する重合体と、少なくとも前記構成単位 (a2) を有する重合体との混合樹脂 (A2) を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

前記構成単位 (a1) を有する重合体、および前記構成単位 (a2) を有する重合体の少なくとも一方が、前記構成単位 (a3) を有する共重合体であることを特徴とする請求項 9 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】

前記構成単位 (a1) を有する重合体、および前記構成単位 (a2) を有する重合体の両方が、前記構成単位 (a3) を有する共重合体であることを特徴とする請求項 10 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 12】

前記酸発生剤成分 (B) が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である、請求項 1 ないし 11 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ないし 12 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物において、さらにアミン (D) を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ないし 13 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB (露光後加熱) を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 15】

前記 PEB を施す際の加熱温度を、前記構成単位 (a1) に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值以上で、かつ前記構成単位 (a2) に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值未満の範囲内とすることを特徴とする請求項 14 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 16】

前記 PEB を施す際の加熱温度が 90～125℃の範囲内とすることを特徴とする請求項 15 記載のレジストパターン形成方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明はポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

最近、半導体素子の微細化はますます進み、例えば ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いたリソグラフィプロセスの開発が精力的に進められている。ArF エキシマレーザー用の化学増幅型レジストのベース樹脂としては、ArF エキシマレーザーに対し透明性の高いものが好ましい。

例えば、エステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂が注目され、これまでに多数の提案がなされている(下記特許文献1～8など)。

【特許文献1】 特許 2881969 号公報

【特許文献2】 特開平 5-346668 号公報

【特許文献3】 特開平 7-234511 号公報

【特許文献4】 特開平 9-73173 号公報

【特許文献5】 特開平 9-90637 号公報

【特許文献6】 特開平 10-161313 号公報

【特許文献7】 特開平 10-319595 号公報

【特許文献8】 特開平 11-12326 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、リソグラフィプロセスに用いられるレジスト材料に要求される重要なパラメータに、焦点深度(DOF)と近接効果がある。

【0004】

焦点深度は、露光焦点がずれても良好な解像度が得られる範囲のことであり、大きいほど好ましい。

近接効果は、形成されるレジストパターンの寸法および形状が、その近傍のパターンによって影響されてしまうものである。近接効果が大きくなるほど、マスクにおけるパターン寸法が同じである場合に、パターンが密な部位(ラインアンドスペース部)と、そうでない部位(孤立パターン部)とでは、形成されるパターンの寸法の差が大きくなってしまいうという問題がある。このような寸法差を小さくする必要があり、換言すれば、近接効果を小さくすることが望まれている。

【0005】

本発明は前記事情に鑑てなされたもので、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させることができるレジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための第1の発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、有機溶剤(C)とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記(A)成分が、酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)、前記構成単位(a1)に含まれる前記酸解離性溶解抑制基よりも解離しにくい酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)、およびラクトン官能基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

第2の発明は、第1の発明のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB（露光後加熱）を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【発明の効果】

【0007】

以上説明したように、本発明によれば、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させることができるレジスト組成物およびレジストパターン形成方法が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明に係る実施の形態について、例を挙げて詳細に説明する。

〔ポジ型レジスト組成物〕

本発明のポジ型レジスト組成物は、下記構成単位（a1）、構成単位（a2）、および構成単位（a3）を有してなり、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（（A）成分）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（（B）成分）と、有機溶剤（（C）成分）とを含有する。

かかるポジ型レジスト組成物にあっては、露光により前記（B）成分から発生した酸が作用することにより（A）成分のアルカリ可溶性が増大するので、レジスト膜に対してマスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することによってレジストパターンを形成できる。

【0009】

（A）成分

・構成単位（a1）（a2）

構成単位（a1）および構成単位（a2）はいずれも（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。なお、（メタ）アクリル酸エステルとはアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの一方または両方を示す。

また、構成単位（a1）および構成単位（a2）はいずれも酸解離性溶解抑制基を含み、構成単位（a2）に含まれる酸解離性溶解抑制基は、構成単位（a1）に含まれる酸解離性溶解抑制基よりも解離しにくい特性を有する。すなわち、（A）成分には、解離しやすさ（酸解離性）が異なる2種類以上の酸解離性溶解抑制基が含まれている。

酸解離性溶解抑制基は、化学増幅型のポジ型レジスト組成物に用いたときに、露光前はポリマー全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は（B）成分から発生した酸の作用により解離して、ポリマー全体をアルカリ可溶性へ変化させ得るものであればよく、かかる酸解離性溶解抑制基の中から酸解離性が異なる2種を選択して用いることができる。

【0010】

酸解離性溶解抑制基として、一般的には、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基と環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

また、透明性と耐エッチング性に優れる点から、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基が好ましい。かかる多環式基含有酸解離性溶解抑制基は、ArFエキシマレーザー用のポジ型レジスト組成物に好適である。

【0011】

前記多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。

具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

この様な多環式基は、ArFエキシマレーザー用レジスト組成物用のポリマー（樹脂成分）において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

これらの多環式基の中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましい。

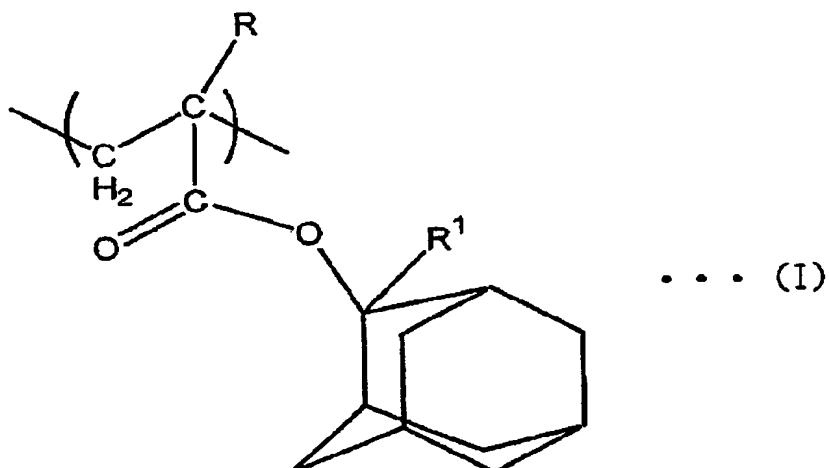


## 【0012】

具体的には、解離しやすい酸解離性溶解抑制基を含む構成単位 (a1) が、下記一般式 (I) または (II) から選択される少なくとも1種であると好ましく、解離しにくい酸解離性溶解抑制基を含む構成単位 (a2) が、下記一般式 (III) または (IV) から選択される少なくとも1種であると好ましい。

## 【0013】

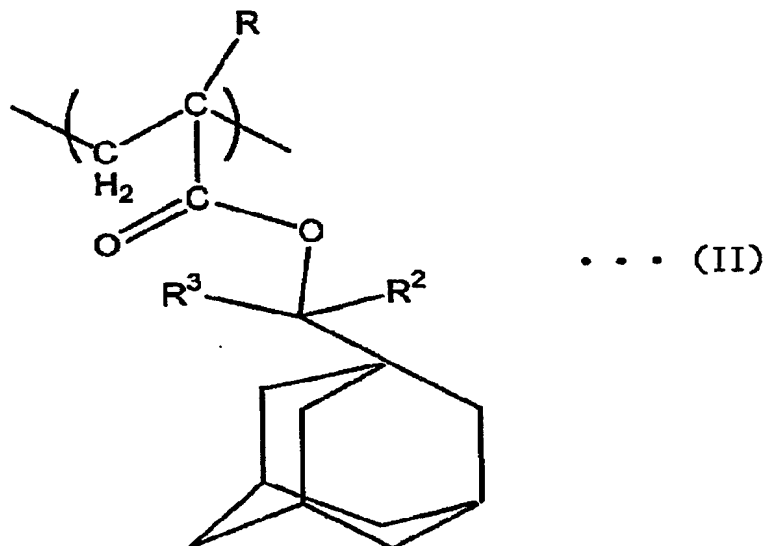
## 【化1】



(式中、Rは水素原子またはメチル基、 $\text{R}^1$ は炭素数2以上の低級アルキル基である。)

## 【0014】

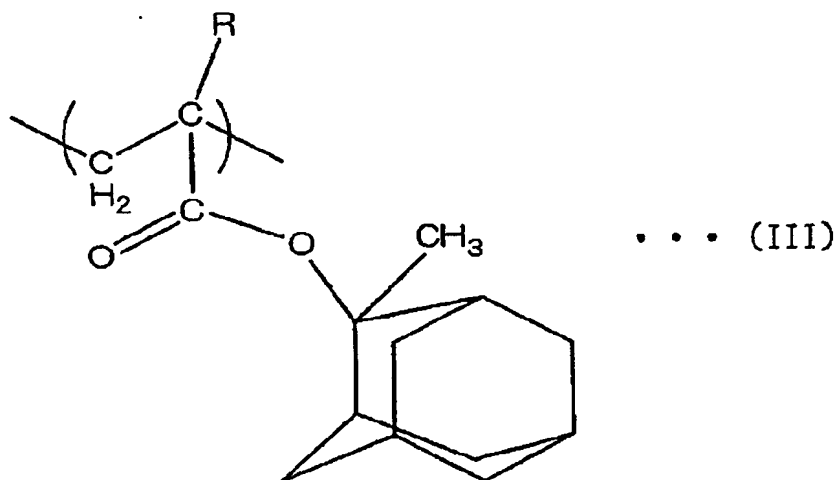
## 【化2】



(式中、Rは水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。)

## 【0015】

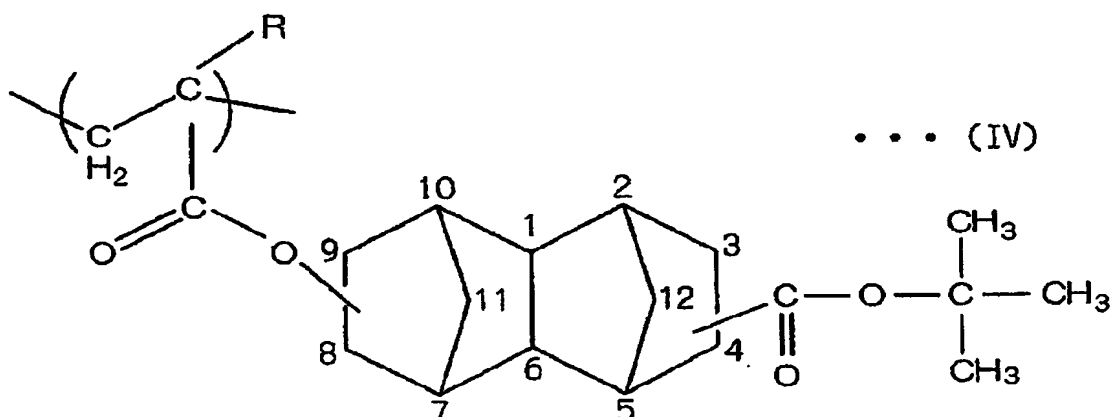
## 【化3】



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)

【0016】

## 【化4】



(式中、Rは水素原子またはメチル基である)

【0017】

下記一般式 (I) で表される構成単位は、(メタ) アクリル酸構成単位に炭化水素基がエステル結合したものであって、(メタ) アクリレート構成単位のエステル部の酸素原子 (—O—) に隣接するアダマンチル基の炭素原子に、直鎖または分岐鎖のアルキル基が結合することにより、このアダマンチル基の環骨格上に第3級アルキル基が形成されている。

【0018】

式中、 $R^1$  としては、炭素数2～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。

中でも、工業的観点からエチル基が好ましい。

【0019】

前記一般式 (II) で表される構成単位は、前記一般式 (I) と同様に (メタ) アクリル酸構成単位に炭化水素基がエステル結合したものであって、この場合は、(メタ) アクリレート構成単位のエステル部の酸素原子 (—O—) に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、該アルキル基中にさらにアダマンチル基のような環骨格が存在するものである。

また、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基で

あると好ましい。

具体的に、 $R^2$ 、 $R^3$  としては、それぞれ独立して、炭素数 1～5 の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、 $R^2$ 、 $R^3$  が共にメチル基である場合が工業的に好ましい。

#### 【0020】

前記一般式 (I I I) で表される構成単位は、前記一般式 (I) で表される構成単位の  $R^1$  がメチル基に置き換えられたものである。このような構成単位は、前記一般式 (I) で表される構成単位および前記一般式 (I I) で表される構成単位のいずれよりも酸解離性が低い。

#### 【0021】

前記一般式 (I V) で表される構成単位は、(メタ) アクリルレート構成単位のエステルではなく、別のエステルの酸素原子 (—O—) に *tert*-ブチル基が結合しており、(メタ) アクリル酸エステル構成単位と該エステルとがテトラシクロデカニル基のような環骨格で連結されているものである。

式中、—COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> は、式中に示したテトラシクロデカニル基の 3 又は 4 の位置に結合しているが、異性体として共に含まれるのでこれ以上は特定できない。また、(メタ) アクリレート構成単位のカルボキシル基残基は、テトラシクロデカニル基の 8 又は 9 の位置に結合しているが、上記と同様に、異性体として共に含まれるので特定できない。

#### 【0022】

これらの中でも、構成単位 (a 1) として一般式 (I) の単位を用い、構成単位 (a 2) として一般式 (III) の単位を用いる組み合わせが好ましく、それらは共重合体であってもよく、各単位を含む樹脂の混合物でもよい。

#### 【0023】

構成単位 (a 1) の割合は、前記構成単位 (a 1) と前記構成単位 (a 2) の合計に対して 40～90 モル%であることが好ましく、より好ましくは 50～85 モル%である。40 モル%以上とすることにより、コントラストに優れ、高解像性となるし、90 モル%以下とすることにより、焦点深度に優れ、また近接効果の低減効果に優れる。

また、(A) 成分を構成する構成単位の合計に対して、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) の合計が 30～60 モル%、好ましくは 40～55 モル%含まれていることが望ましい。下限値以上とすることにより、ポジ型レジスト組成物として用いたときに、ポリマーの溶解性が酸の作用によって変化しやすくなる。上限値をこえると他の構成単位とのバランス等の点から不都合となるおそれがある。

#### 【0024】

・構成単位 (a 3)

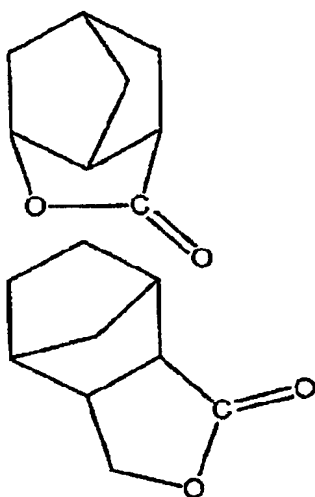
構成単位 (a 3) は、ラクトン官能基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。ラクトン官能基は、ポジ型レジスト組成物を構成したときに、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高める効果に寄与する。

#### 【0025】

ラクトン官能基の例としては、例えばラクトン含有単環式基としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子 1 つを除いた基などが挙げられる。また、ラクトン含有多環式基としては、以下の構造式を有するラクトン含有ビスシクロアルカンから水素原子を 1 つを除いた基などが挙げられる。

#### 【0026】

【化5】

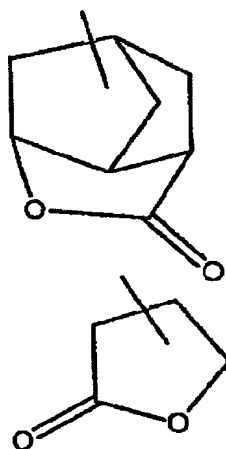


【0027】

さらには、前記ラクトン含有単環又は多環式基が以下の一般式から選択される1種以上であると好ましい。

【0028】

【化6】

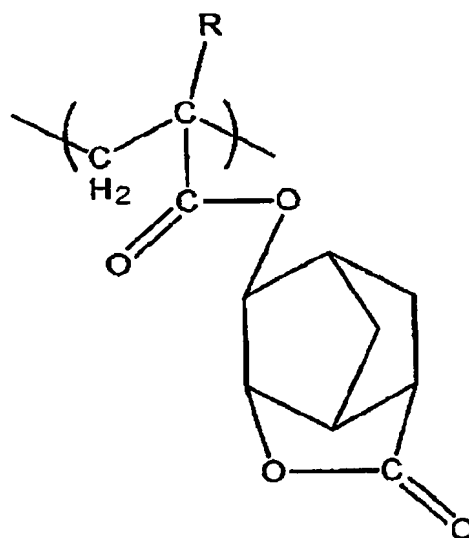


【0029】

さらに具体的には、例えば以下の構造式で表される、ラクトン含有モノシクロアルキル基又はビシクロアルキル基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

【0030】

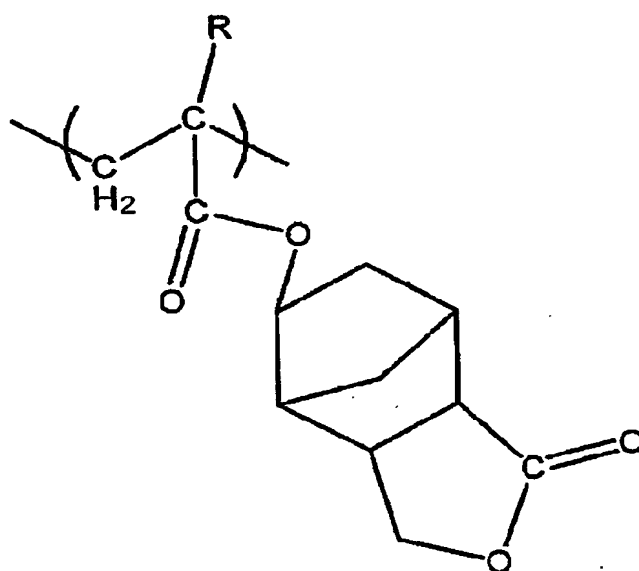
【化7】



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

【0031】

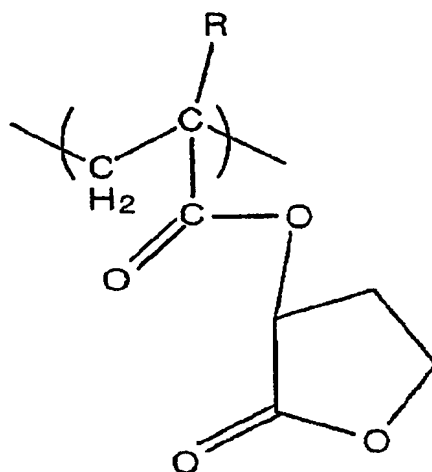
【化8】



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

【0032】

## 【化9】



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

## 【0033】

これらの中でも、 $\alpha$ 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の $\gamma$ -ブチロラクトンエステル又はノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

## 【0034】

構成単位(a3)は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、20～60モル%含まれていることが好ましく、より好ましくは30～50モル%含まれていると好ましい。下限値より小さいと、解像性が低下し、上限値をこえるとレジスト溶剤に溶けにくくなるおそれがある。

## 【0035】

・その他の構成単位

本発明における(A)成分は、構成単位(a1)ないし(a3)の他に、さらに他の構成単位を含むものであってもよい。

他の構成単位としては、水酸基を有する構成単位(a4)；あるいは、構成単位(a1)ないし(a4)以外の構成単位(a5)等が挙げられる。

## 【0036】

・構成単位(a4)

水酸基は極性基であるため、水酸基を有する構成単位(a4)を(A)成分に含有させると、(A)成分の、レジストパターンを形成する際に用いられるアルカリ現像液に対する親水性が高まる。そのため、ポジ型レジスト組成物用として用いた場合に、露光部におけるアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与するので好ましい。

構成単位(a4)としては、水酸基を含有し、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましく、例えばArFエキシマレーザー用レジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

また水酸基含有脂肪族多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位がより好ましい。該多環式基としては、前記構成単位(a1)および(a2)の説明において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

具体的に、構成単位(a4)としては、水酸基含有アダマンチル基(水酸基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。)、カルボキシル基含有テトラシクロデカニル基(カルボキシル基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。)を有するものが好ましく用いられる。

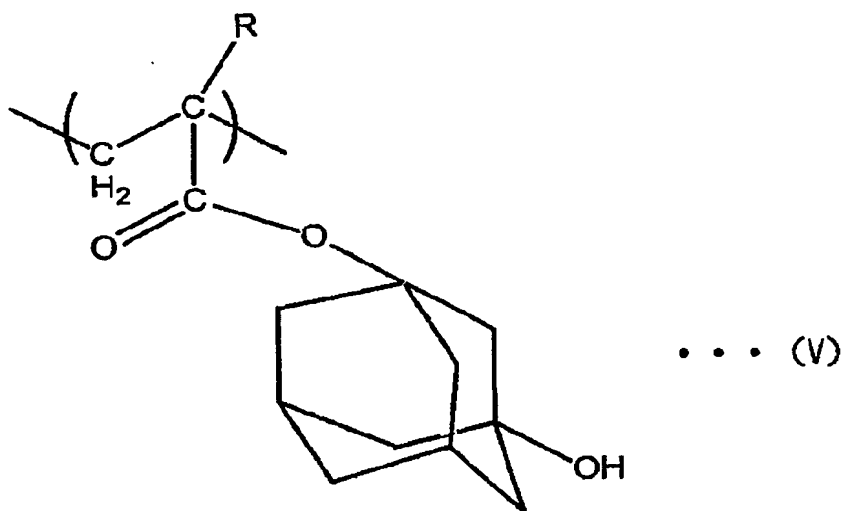
## 【0037】

さらに具体的には、下記一般式(V)で表される構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂

直性を高める効果を有するため、好ましい。

【0038】

【化10】



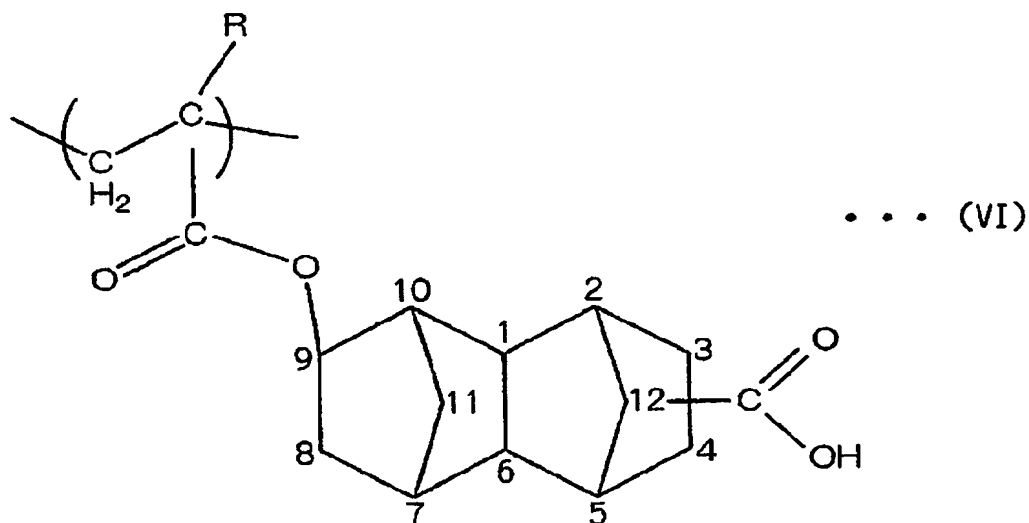
(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0039】

また、上記一般式(VI)で表される構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

【0040】

【化11】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0041】

一般式(VI)において、 $-\text{COOH}$ は、式中に示したテトラシクロデカニル基の3又は4の位置に結合しているが、異性体として共に含まれるのでこれ以上は特定できない。また、(メタ)アクリレート構成単位のカルボキシル基残基は、テトラシクロデカニル基の8又は9の位置に結合しているが、上記と同様に、異性体として共に含まれるので特定できない。

【0042】

構成単位 (a 4) は (A) 成分の必須成分ではないが、これを (A) 成分に含有させる際には、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、5～50モル%、好ましくは10～40モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、LER (ラインエッジラフネス) の向上効果が良好となり、上限値をこえると他の構成単位のバランスの点等からレジストパターン形状が劣化するおそれがある。

#### 【0043】

・ 構成単位 (a 5)

構成単位 (a 5) は、上述の構成単位 (a 1) ないし (a 4) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではない。すなわち酸解離性溶解抑制基、ラクトン官能基、水酸基を含有しないものであればよい。例えば脂肪族多環式基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。この様な構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、孤立パターンからセミデンスパターン (ライン幅1に対してスペース幅が1.2～2のラインアンドスペースパターン) の解像性に優れ、好ましい。

#### 【0044】

該多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) および (a 2) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArFポジレジスト材料として従来から知られている多数のものから適宜選択して使用可能である。

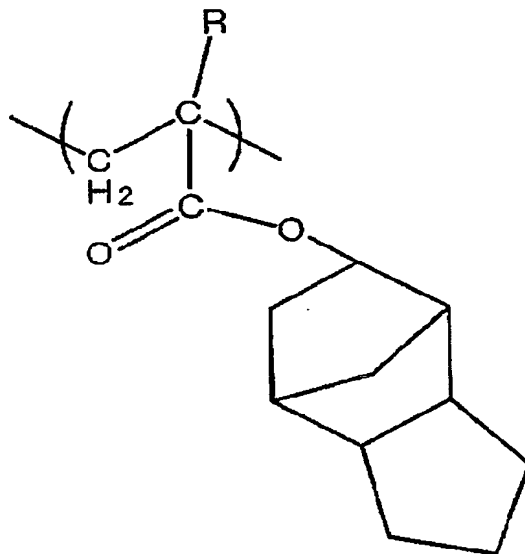
特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

#### 【0045】

これら構成単位 (a 5) の例示を下記 [化12] ～ [化14] に示す。

#### 【0046】

##### 【化12】

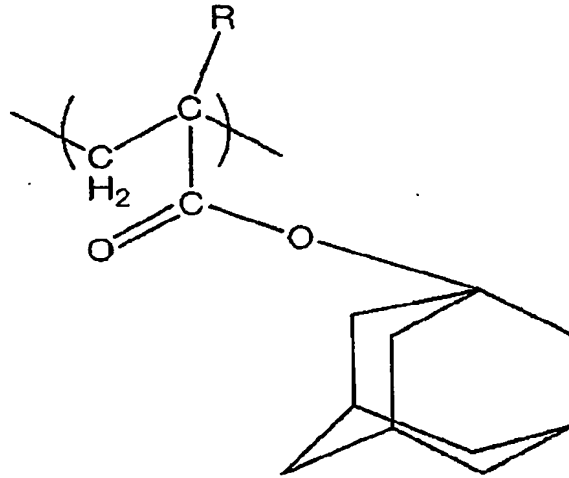


(式中 R は水素原子又はメチル基である)

#### 【0047】



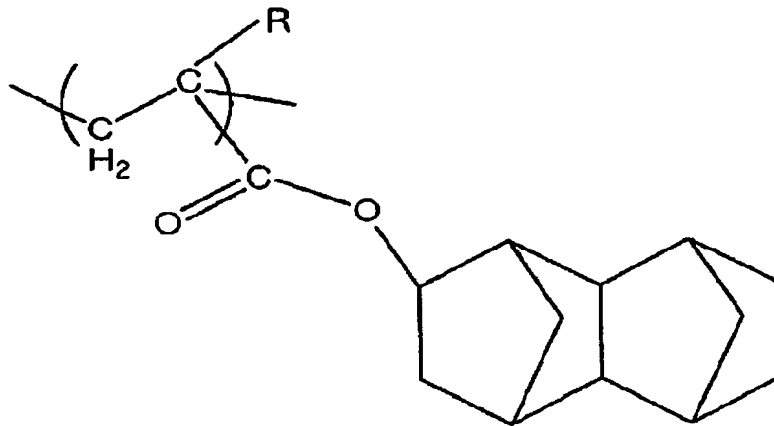
## 【化13】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0048】

【化14】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0049】

構成単位 (a5) は (A) 成分の必須成分ではないが、これを (A) 成分に含有させる際には、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、構成単位 (a5) を1~30モル%、好ましくは10~20モル%含有させると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性において良好な向上効果が得られるので好ましい。

【0050】

・ (A) 成分の形態

(A) 成分には、構成成分 (a1)、構成成分 (a2)、および構成成分 (a3) が含まれていればよく、その形態は特に限定されない。

当該 (A) 成分は、

(イ) : 少なくとも構成単位 (a1) と構成単位 (a2) を有する共重合体 (A1) を含むものであってもよいし、

(ロ) : 少なくとも構成単位 (a1) を有する重合体と、少なくとも構成単位 (a2) を有する重合体との混合樹脂 (A2) を含むものであってもよい。

【0051】

(イ) : 前記共重合体 (A1) は、構成単位 (a1) と構成単位 (a2) の他に、構成単位 (a3) を有するものであってもよく、または、共重合体 (A1) とは別に構成単位 (

a 3) を有する重合体を調製し、これを共重合体 (A 1) と混合させてもよい。

特に、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) と構成単位 (a 3) とが共重合されている方が、レジスト膜と基板との良好な密着性を得るうえで、より好ましい。

#### 【0052】

(ロ) : 前記混合樹脂 (A 2) において、構成単位 (a 1) を有する重合体および構成単位 (a 2) を有する重合体の少なくとも一方が、構成単位 (a 3) を有する共重合体であってもよい。特に、構成単位 (a 1) と構成単位 (a 3) を有する共重合体、および構成単位 (a 2) と構成単位 (a 3) を有する共重合体を用いる方が、レジスト膜と基板との良好な密着性を得るうえで、より好ましい。

#### 【0053】

(A) 成分に、構成単位 (a 4) および／または構成単位 (a 5) を含有させる場合、構成単位 (a 4) および／または (a 5) を他の構成単位と共重合させた形態で用いてもよく、または他の構成単位を有する重合体または共重合体とは別に、構成単位 (a 4) および／または (a 5) を有する重合体または共重合体を調製し、これらを混合してもよい。

これらの形態中でも、特に、構成単位 (a 1), (a 2), (a 3) 及び (a 4) 又は (a 5) の四元単位を含む場合、

- ・ (a 1), (a 3) 及び (a 4) の三元共重合体、
- ・ (a 2), (a 3) 及び (a 4) の三元共重合体、
- ・ (a 1), (a 3) 及び (a 5) の三元共重合体、
- ・ (a 2), (a 3) 及び (a 5) の三元共重合体
- ・ (a 1), (a 2), (a 3) 及び (a 4) の四元共重合体、
- ・ (a 1), (a 2), (a 3) 及び (a 5) の四元共重合体、
- ・ (a 1), (a 3), (a 4) 及び (a 5) の四元共重合体、
- ・ (a 2), (a 3), (a 4) 及び (a 5) の四元共重合体等から、単独又は適宜組み合わせ (A) 成分とすればよい。このような三元又は四元単位を含む場合は、安定して各単位の割合を有する共重合体を得られやすいことから、これらの共重合体やその混合物を用いることができる。

構成単位 (a 1), (a 2), (a 3), (a 4) 及び (a 5) の五元単位を含む場合は、五元共重合体でもかまわないが、安定して同一の各単位の割合を有する共重合体を得られにくくなることから、混合樹脂とした方が有利である。その際には、前記した構成単位 (a 1), (a 2), (a 3) 及び (a 4) の四元共重合体と (a 1), (a 2), (a 3) 及び (a 5) の四元共重合体の混合物、(a 1), (a 3), (a 4) 及び (a 5) の四元共重合体と (a 2), (a 3), (a 4) 及び (a 5) の四元共重合体の混合物等を用いることができる。

混合物とする際は、前記した (A) 成分中の各単位の割合となるように適宜混合すればよい。

#### 【0054】

(A) 成分の構成単位は、構成単位 (a 1)、(a 2) 及び (a 3) に対し構成単位 (a 4) 及び／又は (a 5) を用途等によって適宜選択して組み合わせ用いることができるが、さらに構成単位 (a 4) を含むものが好ましい。

構成単位 (a 4) を含む四元系の場合は、構成単位 (a 1) は全構成単位中 10～55 モル%、好ましくは 30～50 モル%とし、構成単位 (a 2) は全構成単位中 5～50 モル%、好ましくは 10～30 モル%、(a 3) は全構成単位中 20～60 モル%、好ましくは 30～50 モル%、(a 4) は全構成単位中 10～40 モル%、好ましくは 10～30 モル%とすると、レジスト溶媒の溶解性の高い樹脂となり、また解像性に優れ好ましい。

また、さらに構成単位 (a 5) を含む五元系の場合は、前記四元系において、全構成単位中 1～30 モル%、好ましくは 2～20 モル%とすると、上記特性を維持しつつ、孤立パターン、セミデンスパターンの解像性に優れ好ましい。

また、(A) 成分を構成する共重合体 (A 1)、または混合樹脂 (A 2) を構成する、重合体または共重合体の質量平均分子量は特に限定するものではないが 5000~30000、さらに好ましくは 7000~20000 とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

#### 【0055】

なお、共重合体 (A 1) や混合樹脂 (A 2) を構成する重合体または共重合体は、相当する (メタ) アクリル酸エステルモノマーなどをアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合等により容易に製造することかできる。

前記構成単位 (a 1) ないし (a 5) に相当するモノマーは上市されており入手可能なものである。

#### 【0056】

##### (B) 成分

(B) 成分としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

#### 【0057】

この酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩などを挙げることができる。特にフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましく、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするスルホニウム塩がより好ましい。

#### 【0058】

この (B) 成分は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

その配合量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0.5~30 質量部、好ましくは 1~10 質量部とされる。0.5 質量部以上とすることにより、パターン形成が十分に行われる様になり、30 質量部以下とすることにより均一な溶液が得られ、保存安定性が向上する傾向がある。

#### 【0059】

##### (C) 成分

ポジ型レジスト組成物は、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分と、後述する任意の (D) 成分を、好ましくは (C) 成分に溶解させて製造することができる。ポジ型レジスト組成物の (C) 成分の量は特に限定されず、例えば基板等の上に塗布可能なポジ型レジスト組成物が得られる濃度とされる。

(C) 成分としては、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知の有機溶剤の中から任意のものを 1 種又は 2 種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及び

その誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0060】

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル (EL)、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラクトン官能基を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。

ELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が6:4~4:6であると好ましい。

PGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比が8:2ないし2:8、好ましくは8:2ないし5:5であると好ましい。

また、有機溶剤 (C) として、他にはPGMEA及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも1種と $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

#### 【0061】

##### (D) 成分

ポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き安定性等の向上のために、さらに任意の (D) 成分としてアミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンを含有させることができる。

ここで低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアミンは、(A) 成分100質量部に対して通常0.01~2質量部の範囲で用いられる。

#### 【0062】

##### (E) 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体

ポジ型レジスト組成物には、前記 (D) 成分と同様のレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の (E) 成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E) 成分は、(A) 成分100質量部当たり0.01~5質量部の割合で用いられる。

#### 【0063】

ポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

#### 【0064】

なお、このポジ型レジスト組成物は、波長 200 nm 以下の波長に対して透明性が高いので、特に ArF エキシマレーザー用のポジ型レジスト組成物として有用であるが、それより短波長の F2 レーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、電子線、X 線、軟 X 線などの放射線に対しても有効である。

#### 【0065】

このポジ型レジスト組成物は、樹脂成分 (A) 中に、酸解離性が異なる 2 種以上の酸解離性溶解抑制基が含有されており、かかる樹脂成分 (A) を含有するポジ型レジスト組成物によれば、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させることができる。また、後述の実施例における孤立パターンを含む場合など、焦点深度を増大させるとともに近接効果を低減させることができる。

また、このポジ型レジスト組成物は、樹脂成分 (A) 中に、酸解離性が互いに異なる酸解離性溶解抑制基を有する前記構成単位 (a1) および (a2) に加えて、ラクトン官能基を有する構成単位 (a3) を含有するので、該ラクトン官能基による親水性の向上効果が得られるほか、孤立パターンの焦点深度が向上するという利点を得られる。

#### 【0066】

##### [レジストパターン形成方法 (製造方法)]

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えば ArF 露光装置などにより、ArF エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、PEB (露光後加熱) を施す。

その後、これをアルカリ現像液、例えば 0.1～1.0 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理することにより、マスクパターンの形状が転写されたレジストパターンが得られる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

#### 【0067】

PEB を施す際の加熱温度は、(A) 成分中に存在する、前記構成単位 (a1) に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值 (以下 PEBmin という) 以上で、かつ前記構成単位 (a2) に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值 (以下 PEBmax という) 未満の範囲内とすることが好ましい。

なお、PEBmin においては、前記構成単位 (a1) に含まれる酸解離性溶解抑制基がほとんど解離するが、完全に解離するものではなく、また PEBmax において前記構成単位 (a2) に含まれる酸解離性溶解抑制基はわずかに解離し、全く解離しないわけではない。

#### 【0068】

従って、『構成単位 (a1) に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する』とは 100% 解離を意味するものではない。また、『構成単位 (a2) に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值未満』にて、構成単位 (a2) に含まれる酸解離性溶解抑制基が 0% 解離を意味するものではない。

本発明は構成単位 (a1) と (a2) を酸解離性溶解抑制基として含むものの、そのうち (a1) をほとんど解離させ、(a2) はわずかに解離させる必要があり、(a1) 単位の酸解離性溶解抑制基を 100% 解離させ、同時に (a2) 単位の酸解離性溶解抑制基まったく解離させないことにあるわけではない。

したがって、PEBmin は約 90～130℃であり、PEBmax は 110～140℃であるが、以上のことから、本発明方法における好ましい PEB は約 90～125℃、好ましくは 90～120℃である。また、構成単位 (a1) に含まれる酸解離性溶解抑制基は、構成単位 (a2) に含まれる酸解離性溶解抑制基よりも解離し易く、したがって構成単位 (a1) に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限値は、構成単位 (a2)

)に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值よりも低い。

#### 【0069】

化学増幅型のポジ型レジスト組成物にあっては、PEB時に酸解離性溶解抑制基の解離反応が行われ、該解離反応の程度によってアルカリ可溶性が決まるので、かかる温度範囲内で、現像処理後に形成されるレジストパターンのプロファイルが良好となるような加熱条件に設定することが好ましい。

PEB時の加熱温度が、構成単位(a1)に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值よりも低いと、レジストのアルカリ可溶性が不足して良好に解像されず、構成単位(a2)に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲の下限值よりも高すぎると、樹脂成分(A)中に、酸解離性が異なる2種以上の酸解離性溶解抑制基を含有させたことによる、焦点深度を低減させずに近接効果を低減させる効果、または焦点深度を増大させるとともに近接効果を低減させる効果が十分に得られない。

#### 【0070】

酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲は、該酸解離性溶解抑制基の構造によって異なり、また構成単位(a1)または(a2)の酸解離性溶解抑制基以外の部分の構造によって異なるが、レジスト組成物である以上それぞれほぼ決まっている。

例えば、構成単位(a1)に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲(以下、酸解離温度範囲ということもある)は、

前記一般式(I)のRが水素原子でR<sup>1</sup>がエチル基である場合は90～120℃程度、

前記一般式(I)のRがメチル基でR<sup>1</sup>がエチル基である場合は100～130℃程度

、  
前記一般式(II)のRが水素原子でR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>がともにメチル基である場合は90～120℃程度、

前記一般式(II)のRがメチル基でR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>がともにメチル基である場合は100～130℃程度である。

構成単位(a2)に含まれる酸解離性溶解抑制基が解離する温度範囲は、

前記一般式(III)のRが水素原子である場合は100～130℃程度、

前記一般式(III)のRがメチル基である場合は110～140℃程度、

前記一般式(IV)のRが水素原子である場合は100～130℃程度、

前記一般式(IV)のRがメチル基である場合は110～140℃程度である。

#### 【実施例】

##### 【0071】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

##### 実施例1

以下の(A)ないし(D)成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

(A)成分:以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート 40モル% (構成単位(a1)に相当)

2-メチル-2-アダマンチルアクリレート 10モル% (構成単位(a2)に相当)

、  
ノルボルナンラクトンアクリレート(以下Nラクトンという) 30モル% (構成単位(a3)に相当し、[化7]において、Rは水素原子である単位を構成する)、

3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート(以下ADOHという) 20モル% (構成単位(a4)に相当し、一般式(V)において、Rは水素原子)

を共重合させた共重合体(質量平均分子量10000、分散度2.0) 100質量部

(B)成分:トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.0質量部

(C)成分:PGMEA 750質量部と、γ-ブチロラクトン 30質量部との混合溶剤

(D)成分:トリエタノールアミン 0.1質量部

##### 【0072】

ついで、このポジ型レジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で110℃、90秒間プレバーク（PAB処理）し、乾燥することにより、膜厚400nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302A（ニコン社製；NA（開口数）=0.60， $\sigma=0.75$ ）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、ハーフトーンマスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃の温度条件下で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥してレジストパターンを形成した。

#### 【0073】

形成された幅140nmのコンタクトホールパターンは、パターン間隔を1:1.4としたDenseタイプと、パターン間隔を1:1.0としたIsoタイプとをそれぞれ形成した。

Denseにおける焦点深度（表ではDOFと記載する、以下同様）は400nmであり、Isoにおける焦点深度は300nmであった。

また、近接効果を評価するために、Isoにおける現像後のレジストパターン幅が140nmとなる露光量に固定したときの、Denseにおける現像後のパターン幅から140nmを減じた値（I/D寸法差）を求めたところ、18nmであった。該I/D寸法差が小さいと近接効果が小さく好ましい。

これらの結果を下記表1にまとめて示す。

なお、本実施例における共重合体を用いたレジストの好適なPEB温度は90～110℃である。

#### 【0074】

##### 実施例2

実施例1において、（A）成分を変更したほかは、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。（B）ないし（D）成分については実施例1と同じ組成とした。

（A）成分：

以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート 50モル%（構成単位（a1）に相当）

Nラクトン 30モル%（構成単位（a3）に相当）、

ADOH 20モル%（構成単位（a4）に相当）

を共重合させた第1の共重合体（質量平均分子量10000、分散度2.0） 80質量部と、

以下のモノマー

2-メチル-2-アダマンチルアクリレート 50モル%（構成単位（a2）に相当）

Nラクトン 30モル%（構成単位（a3）に相当）、

ADOH 20モル%（構成単位（a4）に相当）、

を共重合させた第2の共重合体（質量平均分子量10000、分散度2.0） 20質量部とを混合した混合樹脂100質量部を（A）成分とした。

#### 【0075】

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例1と同じ製造条件でコンタクトホールパターンを形成した。

Denseにおける焦点深度は400nmであり、Isoにおける焦点深度は300nmであった。またI/D寸法差は20nmであった。

これらの結果を下記表1にまとめて示す。

なお、本実施例における共重合体を用いたレジストの好適なPEB温度は90～110℃である。

#### 【0076】

## 比較例 1

実施例 1 において、(A) 成分を変更したほかは、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(B) ないし (D) 成分については実施例 1 と同じ組成とした。

(A) 成分:

以下のモノマー

2-メチル-2-アダマンチルアクリレート 50 モル% (構成単位 (a 2) に相当)

Nラクトン 30 モル% (構成単位 (a 3) に相当)、

ADOH (構成単位 (a 4) に相当) 20 モル%、

を共重合させた共重合体 (質量平均分子量 10000、分散度 2.0) 100 質量部を (A) 成分とした。

【0077】

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同じ製造条件でレジストパターンを形成しようとしたが、Dense および Iso のいずれも解像しなかった。

【0078】

## 比較例 2

比較例 1 において、PAB 処理温度を 130℃に変更し、PEB 処理温度を 120℃に変更した他は同様にしたところ、レジストパターンが形成された。

Dense における焦点深度は 300 nm であり、Iso における焦点深度は 100 nm であった。また I/D 寸法差は 26 nm であった。

これらの結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0079】

## 比較例 3

実施例 1 において、(A) 成分を変更したほかは、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(B) ないし (D) 成分については実施例 1 と同じ組成とした。

(A) 成分:

以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート 50 モル% (構成単位 (a 1) に相当)

Nラクトン 30 モル% (構成単位 (a 3) に相当)、

ADOH (構成単位 (a 4) に相当) 20 モル%、

を共重合させた共重合体 (質量平均分子量 10000、分散度 2.0) 100 質量部を (A) 成分とした。

【0080】

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同じ製造条件でコンタクトホールパターンを形成した。

Dense における焦点深度は 400 nm であり、Iso における焦点深度は 200 nm であった。また I/D 寸法差は 30 nm であった。

これらの結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0081】



【表1】

	PAB加熱温度/ PEB加熱温度	DOF (Dense)	DOF (Iso)	I/D 寸法差
実施例1	110/100	400nm	300nm	18nm
実施例2	110/100	400nm	300nm	20nm
比較例1	110/100	解像しない	解像しない	
比較例2	130/120	300nm	100nm	26nm
比較例3	110/110	400nm	200nm	30nm

## 【0082】

## 実施例3

以下の(A)ないし(D)成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

(A)成分:以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート 20モル% (構成単位(a1)に相当)、

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート 15モル% (構成単位(a2)に相当)、

$\gamma$ -ブチロラクトンアクリレート(以下 $\gamma$ ラクトンという) 35モル% (構成単位(a3)に相当し、[化9]において、Rは水素原子である単位を構成する)、

ADOH 15モル% (構成単位(a4)に相当)、

トリシクロデカニルメタクリレート(以下TCDという) 15モル% (構成単位(a5)に相当し、[化12]において、Rはメチル基である単位を構成する)を共重合させた共重合体(質量平均分子量10000、分散度2.0) 100質量部

(B)成分:トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.0質量部

(C)成分:PGMEA 750質量部と、 $\gamma$ -ブチロラクトン 30質量部との混合溶剤

(D)成分:トリエタノールアミン 0.2質量部

## 【0083】

ついで、このポジ型レジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で110℃、90秒間プレバーク(PAB処理)し、乾燥することにより、膜厚300nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302A(ニコン社製;NA(開口数)=0.60,  $\sigma$ =0.75)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、110℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃の温度条件下で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥してレジストパターンを形成した。

## 【0084】

形成された幅120nmのラインアンドスペースパターンは、パターン間隔を1:1としたDenseタイプと、パターン間隔を1:10としたIsoタイプとをそれぞれ形成した。

Denseにおける焦点深度は800nmであり、Isoにおける焦点深度は500nm

mであった。

また、近接効果を評価するために、Isoにおける現像後のレジストパターン幅が120nmとなる露光量に固定したときの、Denseにおける現像後のパターン幅から120nmを減じた値(I/D寸法差)を求めたところ、21nmであった。

これらの結果を下記表2にまとめて示す。

なお、本実施例における共重合体を用いたレジストの好適なPEB温度は100~120℃である。

#### 【0085】

##### 比較例4

実施例3において、(A)成分を変更するとともに、(B)成分の配合量を2質量部に変更したほかは、実施例3と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(C)および(D)成分については実施例3と同じ組成とした。

(A)成分:以下のモノマー

2-メチル-2-アダマンチルアクリレート 35モル% (構成単位(a2)に相当)

、  
γラクトン 35モル% (構成単位(a3)に相当)、

ADOH 15モル% (構成単位(a4)に相当)、

TC D 15モル% (構成単位(a5)に相当)を共重合させた共重合体(質量平均分子量10000、分散度2.0) 100質量部

(B)成分:トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.0質量部

#### 【0086】

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例3と同じ製造条件でレジストパターンを形成しようとしたが、DenseおよびIsoのいずれも解像せず、DenseにおいてはT-トップが生じていた。

#### 【0087】

##### 比較例5

比較例4において、PAB処理温度を130℃に変更し、PEB処理温度を130℃に変更した他は同様にしたところ、レジストパターンが形成された。

Denseにおける焦点深度は600nmであり、Isoにおける焦点深度は400nmであった。またI/D寸法差は26nmであった。

これらの結果を下記表2にまとめて示す。

#### 【0088】

##### 比較例6

実施例3において、(A)成分を変更するとともに、(B)成分の配合量を2質量部に変更したほかは、実施例3と同様にしてポジ型レジスト組成物を製造した。(C)および(D)成分については実施例3と同じ組成とした。

(A)成分:

以下のモノマー

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート 35モル% (構成単位(a1)に相当)

)、

γラクトン 35モル% (構成単位(a3)に相当)、

ADOH 15モル% (構成単位(a4)に相当)、

TC D 15モル% (構成単位(a5)に相当)を共重合させた共重合体(質量平均分子量10000、分散度2.0) 100質量部

(B)成分:トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.0質量部

#### 【0089】

得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例3と同じ製造条件でラインアンドスペースパターンを形成した。

Denseにおける焦点深度は800nmであり、Isoにおける焦点深度は400nmであった。またI/D寸法差は36nmであった。

これらの結果を下記表 2 にまとめて示す。

【0090】

【表 2】

	PAB加熱温度/ PEB加熱温度	DOF (Dense)	DOF (Iso)	I/D 寸法差
実施例 3	110/110	800nm	500nm	21nm
比較例 4	110/110	解像しない	解像しない	
比較例 5	130/130	600nm	400nm	26nm
比較例 6	110/110	800nm	400nm	36nm

【0091】

表 1 の結果より、実施例 1, 2 は比較例 2, 3 に比べて、焦点深度は同等または向上しており、近接効果の指標となる I/D 寸法差は大幅に低減されていた。

表 2 の結果より、実施例 3 は比較例 5, 6 に比べて、焦点深度は同等または向上しており、近接効果の指標となる I/D 寸法差は大幅に低減されていた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焦点深度を低減させずに近接効果を低減させることができ、より好ましくは焦点深度を増大させるとともに近接効果を低減させることができるレジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、有機溶剤 (C) とを含み、(A) 成分が、酸解離性溶解抑制基を含み、(メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1)、構成単位 (a 1) に含まれる前記酸解離性溶解抑制基よりも解離しにくい酸解離性溶解抑制基を含み、(メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2)、およびラクトン官能基を含み、(メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有するポジ型レジスト組成物、およびこれを用いたレジストパターン形成方法。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-119498
受付番号	50400638674
書類名	特許願
担当官	鎌田 規 8045
作成日	平成 16 年 5 月 11 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

## 【代理人】 申請人

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子



特願 2 0 0 4 - 1 1 9 4 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社